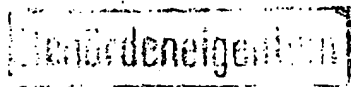




52

Deutsche Kl.: 48 b, 9/62



10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2255 997

Aktenzeichen: P 22 55 997.3

Anmeldetag: 15. November 1972

Offenlegungstag: 24. Mai 1973

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 16. November 1971

33

Land: Japan

31

Aktenzeichen: Sho 46-091151

54

Bezeichnung: Verfahren zum Inchromieren von Gegenständen aus Eisen
und eisenhaltigen Legierungen

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Kabushiki Kaisha Toyota Chuo Kenkyusho, Nagoya, Aichi (Japan)

Vertreter gem. § 16 PatG: Berg, W. J., Dipl.-Chem., Dr. rer. nat.; Stapf, O. F., Dipl.-Ing.;
Patentanwälte, 8000 München

72

Als Erfinder benannt: Obayashi, Mikio; Endo, Junji; Nagoya, Aichi (Japan)

Dr. Berg Dipl.-Ing. Stapf, 8 München 80, Mauerkircherstraße 45

Ihr Zeichen

Ihr Schreiben

Unser Zeichen

Datum

15. Nov. 1972

Anwaltsakte 23 079

Be/Sch

Kahushiki Kaisha Toyota Chuo Kenkyusho

Nagoyashi, Aichiken/Japan

"Verfahren zum Inchromieren von Gegenständen
aus Eisen und eisenhaltigen Legierungen"

Diese Erfindung betrifft das Inchromieren von Eisen und eisenhaltigen Legierungen einschließlich Eisen, Stahl und Stahllegierungen und im besonderen betrifft sie das Inchromieren von Eisen und Eisenlegierungen mittels dem Packverfahren in pulverförmigem Behandlungsmaterial.

Es ist heute weitgehend üblich, die Oberfläche von Eisen und eisenhaltigen Legierungen zu inchromieren, um ihre Korrosions-, Oxidations- und Abriebwiderstandsfähigkeit wesentlich zu verbessern. Es sind viele verschiedene Verfahren der Inchromierung von Eisen und Eisenlegierungen bekannt. Das am häufigsten in der Praxis verwendete Verfahren ist das so bezeichnete Packverfahren, bei dem das zur Behandlung vorgesehene Eisen oder die Eisenlegierung in pulverförmigem Behandlungsmaterial behandelt wird. Bei diesem Packverfahren enthält das pulverförmige Behandlungsmaterial Chrom- oder Ferrochrompulver und Ammoniumchloridpulver und das zur Behandlung vorgesehene Eisen oder die eisenhaltige Legierung wird in das pulverförmige Behandlungsmaterial eingebettet und dann auf eine Temperatur nahe 1000°C in einer Wasserstoff- oder Nicht-Oxidationsatmosphäre erhitzt. Diese hohe Temperaturbehandlung ist jedoch im Hinblick auf die Beeinträchtigung der Eigenschaften von Eisen und Eisenlegierungen schädlich und die Nicht-Oxidationsatmosphäre macht das Verfahren schwierig und kostspielig.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zum Inchromieren von Gegenständen aus Eisen und eisenhaltigen Legierungen.

Gegenstände der Erfindung sind:

- ein Verfahren zum Inchromieren, das bei der Durchführung

einfach und weniger teuer ist,

- ein pulverförmiges Behandlungsmaterial, das zum Inchromieren in der Luft und bei relativ niederen Temperaturen geeignet ist und
- ein pulverförmiges Behandlungsmaterial, durch das man eine Chromcarbidschicht oder Eisen-Chrom feste Lösungs-(Mischkristall-)-Schicht auf der Oberfläche eines Gegenstandes aus Eisen oder eisenhaltigen Legierungen bilden kann.

Die Erfindung, d.h. das erfindungsgemäße Verfahren und die spezifischen Ausführungsformen sind besser in Verbindung mit den begleitenden Zeichnungen zu verstehen, worin

Figur 1 in einer photographischen Mikraufnahme eine Chromcarbidschicht auf Stahl mit mittlerem Kohlenstoffgehalt zeigt, wobei die Schicht nach Beispiel 1 gebildet ist,

Figur 2 bis 4 graphische Darstellungen nach Beispiel 1 sind, die die Wirkungen des Gehalts von Kaliumtetrafluorborat (KBF_4) in dem Behandlungsmaterial, die Erhitzungstemperatur und Erhitzungszeit auf die Dicke der Chromcarbidschicht, die auf der Oberfläche eines Stahls mit mittlerem Kohlenstoffgehalt gebildet wird, zeigt,

Figur 5 eine graphische Darstellung ist, die man nach Beispiel 2 erhält, die die Wirkung der Erhitzungstemperatur auf die Dicke der Chromcarbidschicht auf einem Stahl mit

hohem Kohlenstoffgehalt zeigt,

Figur 6 in einer photographischen Mikroaufnahme eine Chromcarbidschicht auf Stahl mit hohem Kohlenstoffgehalt zeigt, die nach Beispiel 2 gebildet ist,

Figur 7 bis 9 graphische Darstellungen nach Beispiel 3 sind, die die Wirkungen des Gehalts an KBF_4 in dem Behandlungsmaterial, die Erhitzungstemperatur und die Erhitzungszeit auf die Dicke einer Schicht aus einer festen Lösung Eisen-Chrom auf der Oberfläche eines Stahls mit niederem Kohlenstoffgehalt zeigt,

Figur 10 in einer photographischen Mikroaufnahme eine Schicht aus einer festen Lösung Eisen-Chrom auf Stahl mit niederem Kohlenstoffgehalt zeigt, die nach Beispiel 3 gebildet ist,

Figur 11 und 12 graphische Darstellungen nach Beispiel 4 sind und die Wirkungen des Gehalts an KBF_4 in dem Behandlungsmaterial und der Erhitzungstemperatur auf die Dicke einer Schicht auf der Oberfläche von Stahl mit niederem Kohlenstoffgehalt zeigt,

Figur 13 in einer photographischen Mikroaufnahme eine Chromcarbidschicht auf Stahl mit niederem Kohlenstoffgehalt zeigt, wobei die Schicht nach Beispiel 4 gebildet ist,

Figur 14 in einer photographischen Mikroaufnahme eine Chromcarbidschicht zeigt, die auf reinem Eisen nach Beispiel 5 gebildet ist.

Allgemein betrifft die vorliegende Erfindung ein verbessertes Packverfahren zum Inchromieren von Eisen und eisenhaltigen Legierungen, wozu man gemischte Pulver von Alkalitetrafluorborat und Chrommetall oder Eisenchrom als Behandlungsmaterial verwendet. Nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung stellt man die gemischten Pulver, die Alkalitetrafluorborat und Chrommetall oder Ferrochrom enthalten, her, packt die Gegenstände aus Eisen und Eisenlegierungen, wie aus Eisen, Stahl oder Stahllegierungen in die gemischten Pulver und erhitzt die Gegenstände in den gemischten Pulvern so, daß sich Chromcarbidschichten oder Eisen-Chrom feste Lösungsschichten auf den Oberflächen der Gegenstände bilden. Es wurde nach Durchführung einer großen Zahl von praktischen Versuchen festgestellt, daß auf diese Weise eine Chromcarbidschicht oder Eisen-Chrom-feste Lösungsschicht auf der Oberfläche des Gegenstandes definitiv gebildet werden kann. Die so gebildete Schicht hat hohe Härte und überlegene Widerstandsfähigkeit gegen Korrosion und Oxidation. Das erfindungsgemäße Verfahren ist daher besonders zur Oberflächenbehandlung von Instrumenten, Formstücken und Teilen vieler Arten von Vorrichtungen geeignet. Sie ist besonders leistungsfähig und es wurde festgestellt, daß die so erhaltene Schicht mit der Oberfläche des Gegenstandes fest und dauerhaft verbunden ist und daß sie weiterhin eine dichte und kontinuierliche Struktur aufweist, wodurch im wesentlichen die oben erwähnten verschiedenen Nachteile herkömmlicher Verfahren überwunden werden.

Als pulverförmiges Behandlungsmaterial werden gemischte Pulver von Alkalitetrafluorborat, wie Kaliumtetrafluorborat (KBF_4), Natriumtetrafluorborat (NaBF_4) und Ammoniumtetrafluorborat (NH_4BF_4) und metallisches Chrom oder Ferrochrom verwendet. Zu Ferrochrom gehören Ferrochrom mit niederem Kohlenstoffgehalt und Ferrochrom mit hohem Kohlenstoffgehalt. Es können mehrere Arten von Alkalitetrafluorboraten in dem pulverförmigen Behandlungsmaterial verwendet werden. Desgleichen können auch metallisches Chrom zusammen mit Ferrochrom dem pulverförmigen Behandlungsmaterial zugegeben werden. Es wird vorgezogen, daß diese Pulver eine Größe haben, daß sie Siebe mit lichten Maschenweiten von 0,42 mm oder feiner durchlaufen. Das pulverförmige Alkalitetrafluorborat kam dem Behandlungsmaterial in einer Menge von etwa 0,5 bis 80 Gew.% (wobei die nachfolgenden Prozentsätze sich immer auf das Gewicht beziehen) zugegeben werden. Bei Verwendung von geringeren Mengen an Alkalitetrafluorborat als 0,5%, wird die Bildung der Chromcarbidschicht oder von etwas ähnlichem nicht einheitlich und bildet sich zu langsam, um für praktische Zwecke geeignet zu sein. Eine höhere Zugabe an Fluorborat als 80% läßt das Behandlungsmaterial schmelzen oder sintern. Es verfestigt sich daher das Behandlungsmaterial nach dem Behandlungsverfahren und es wird dann schwierig, den behandelten Gegenstand dem Behandlungsmaterial zu entnehmen, das Behandlungsmaterial wird dann für einen weiteren Gebrauch ungeeignet und außerdem werden keine guten Oberflächenbedingungen auf dem Gegenstand erreicht.

Vorzugsweise verwendet man Alkalitetrafluorborat zwischen 1 und 20%. Der andere Teil des Behandlungsmaterials ist pulverförmiges Chrommetall oder Ferrochrom, wobei Chrommetall oder Ferrochrom in Mengen zwischen 20 bis 99,5% und vorzugsweise in einer Menge zwischen 80 bis 99% eingemischt werden können. Um die Verfestigung des Behandlungsmaterials zu vermeiden, kann eine inaktive Pulversubstanz mit hohem Schmelzpunkt, wie Aluminiumoxid (Al_2O_3), Siliciumdioxid (SiO_2), Bornitrid (BN), Chromoxid (Cr_2O_3) und dergleichen in der gleichen Menge wie das Behandlungsmaterial zugegeben werden.

Die Erhitzungstemperatur kann in dem weiten Bereich von 550 bis 1200°C ausgewählt werden. Bei einer Erhitzungstemperatur unter 550°C wird keine ausreichend dicke Chromcarbid- oder ähnliche Schicht auf der Oberfläche des behandelten Gegenstandes gebildet und im Falle, daß eine Temperatur über 1200°C ausgewählt wird, wird das Behandlungsmaterial versintert und der behandelte Gegenstand bildet dann mit dem Behandlungsmaterial einen Körper. Außerdem würde bei dieser Temperatur die Eigenschaft des aus der Legierung gebildeten Gegenstandes verschlechtert. Der bevorzugte Temperaturbereich ist 700 bis 1000°C. Wenn die meisten eisenhaltigen Legierungen bei einer Erhitzungstemperatur über dem Umwandlungspunkt des Eisenlegierungsgegenstandes zur schnelleren Bildung der Carbid- oder ähnlichen Schicht behandelt werden, können bei den Gegenständen

den wegen der Umwandlung der eisenhaltigen Legierung Verformungen eintreten, wobei diese Verformungen natürlich durch Senken der angenommenen höheren Erhitzungstemperatur unter 800°C vermieden werden müssen.

Die Erhitzungszeit hängt von der Dicke der zu bildenden Carbid- oder ähnlichen Schicht ab. Bei kürzeren Erhitzungen als 30 Minuten tritt jedoch keine praktisch annehmbare Bildung einer Schicht ein, obgleich die Endbestimmung der Erhitzungszeit von der Erhitzungstemperatur abhängt. Mit dem Erhöhen der Erhitzungsdauer wird die Stärke der Schicht entsprechend erhöht. Bei der praktischen Durchführung kann eine annehmbare Dicke der Schicht innerhalb 30 Stunden oder darunter erhalten werden. Der besonders bevorzugte Erhitzungsbereich ist 2 bis 10 Stunden.

Es ist nicht notwendig, das erfindungsgemäße Verfahren in einer Wasserstoffgas- oder Nicht-Oxidationsgasatmosphäre durchzuführen, sondern es kann das Verfahren sowohl in einer Luftatmosphäre als auch inerten Gasatmosphäre durchgeführt werden.

Soweit Eisen- oder eisenhaltige Legierungen behandelt werden sollen, können Eisen, Eisenstahl und legierte Stähle erfolgreich behandelt werden.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können zwei Arten von Schichten, nämlich Chromcarbid- und Eisen-Chrom-feste Lö-

sungsschichten auf den Oberflächen von Eisen und eisenhaltigen Legierungen gebildet werden. Dabei kann jede dieser Schichten selektiv durch selektive Verwendung geeigneter eisenhaltiger Legierungen und geeigneter Behandlungsmaterialien gebildet werden. Im allgemeinen hängt die Art der Schicht von dem Kohlenstoffgehalt der zur Behandlung vorgesehenen eisenhaltigen Legierung und dem Ferrochrom des pulverförmigen Behandlungsmaterials ab. Im Falle, daß die zur Behandlung vorgesehene eisenhaltige Legierung mehr als 0,1% Kohlenstoff enthält, bildet sich auf der Oberfläche der eisenhaltigen Legierung eine Chromcarbid-schicht. Und wenn das Ferrochrom des pulverförmigen Behandlungsmaterials mehr als 1% Kohlenstoff enthält, bildet sich ebenso eine Chromcarbidschicht. In anderen Fällen, wo das Eisen oder die eisenhaltige Legierung nicht mehr als 0,1% Kohlenstoff und das Ferrochrom des pulverförmigen Behandlungsmaterials ebenfalls nicht mehr als 1% Kohlenstoff enthält, erhält man eine Eisen-Chrom-feste Lösungsschicht.

Die nachfolgende Tabelle zeigt Kombinationen von Behandlung, die Art der gebildeten Schicht, die Art des Metalls in dem pulverförmigen Behandlungsmaterial und die Art des zur Behandlung vorgesehenen Eisens oder der eisenhaltigen Legierung.

| Gegenstand der Behand- lung | Art der zu bildenden Schicht | Chrom in dem pulverförmigen Behand- lungsmaterial | zu behandelndes Eisen oder Eisen- legierung |
|--|------------------------------------|---|---|
| Korrosions- widerstands- fähigkeit | Eisen-Chrom | Ferrochrom m. nied.Kohlen- stoffgehalt oder | reines Eisen |
| Oxidations- widerstands- fähigkeit | feste Lö- sungsschicht | Chrommetall | Stahl m.niederen Kohlenstoffge- halt |
| Abrieb-Oxi- dations- widerstands- fähigkeit | Chromcarbid- schicht | Ferrochrom m. nied.Kohlen- stoffgehalt oder Chrom- metall | Stahl m. hohem Kohlenstoffge- halt |
| " | " | Ferrochrom m. hohem Kohlen- stoffgehalt | reines Eisen Stahl m.niederen Kohlenstoffgehalt Stahl m.mittlerem Kohlenstoffgehalt Stahl mit hohem Kohlenstoffgehalt |

Beispiel 1

Verschiedene Arten von pulverförmigen Behandlungsmaterialien aus 90 bis 99% Ferrochrom mit niederen Kohlenstoffgehalt (65% Chrom, 0,06% Kohlenstoff und der Rest Eisen von -0,074 mm Größe) und der Rest KBF_4 mit einer Größe von -0,074 mm wurden in Eisenbehälter von 50 mm innerem Durchmesser und 40 mm eingefüllt und dann Probestücke mit einer Stärke von 5 mm, 10 mm Breite und 10 mm Länge aus Stahl mit mittlerem Kohlenstoffgehalt (JIS S55C; C: 0,52 - 0,58%,

Si: 0,15 - 0,35%; Mn: 0,60 - 0,90%; P: weniger als 0,030%, S: weniger als 0,035%, Rest Eisen) in jedes der Behandlungsmaterialien in den Behältern eingepackt und in Luft bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen 900 und 1050°C 2 bis 15 Stunden erhitzt, dann in Luft abkühlen lassen. Von allen Probestücken wurden Schnitte hergestellt, um ihre Querschnitte mikroskopisch zu untersuchen. Ebenso wurden Proben auf Röntgenbeugung untersucht. Es wurde festgestellt, daß eine Chromcarbidschicht auf der Oberfläche von jedem der Probestücke gebildet wurde und es wurde festgestellt, daß diese Schicht aus Chromcarbid, wie Cr_{23}Co oder Cr_7C_3 zusammengesetzt ist. Die Vickers-Härte beträgt etwa Hv 1800 und entspricht damit der Härte von Chromcarbid.

Die in Figur 1 aufgezeigte Mikrophotographie wurde einer Probe entnommen, die 8 Stunden bei 950°C in dem Behandlungsmaterial aus 3% KBF_4 und 97% Ferrochrom mit niederem Kohlenstoffgehalt behandelt wurde. Die Mikrophotographie zeigt, daß eine ausgezeichnete Chromcarbidschicht innerhalb der Oberfläche der Probe gebildet ist.

Die Figuren 2 bis 4 der in diesem Beispiel erhaltenen graphischen Zeichnung zeigen die Wirkungen des Gehalts von KBF_4 in dem Behandlungsmaterial, die Erhitzungstemperatur und Erhitzungszeit auf die Dicke der gebildeten Chromcarbidschicht auf der Oberfläche von Stahl mit mittlerem Kohlenstoffgehalt.

Der Figur 2 ist zu entnehmen, daß die Dicke der gebildeten Chromcarbidschicht sich nicht wesentlich bei einem 1 bis 10%igen Gehalt an KBF_4 ändert. Jedoch zeigen die Figuren 2 und 3, daß sich die Dicke graduell mit der Erhöhung der Erhitzungstemperatur und der Erhitzungszeit erhöht.

Aus der oben beschriebenen Ausführungsform ist zu erkennen, daß Chromcarbid durch Behandlung von Stahl mit mittlerem Kohlenstoffgehalt in dem gemischten Pulver aus Ferrochrom mit niederem Kohlenstoffgehalt und KBF_4 gebildet wird und daß die Chromcarbidschicht mit ausreichender Stärke erhalten werden kann, wenn man ein pulverförmiges Behandlungsmaterial verwendet, das 1 bis 10% KBF_4 enthält.

Beispiel 2

In der gleichen Weise wie in Beispiel 1 beschrieben, wurden Proben aus Stahl mit hohem Kohlenstoffgehalt (JIS SK3, C: 1,00 - 1,10%, Si: weniger als 0,35%, Mn: weniger als 0,50%, P: weniger als 0,030%, S: weniger als 0,030%, Rest Eisen) bei einer Temperatur zwischen 600 und 1050°C 4 Stunden in den pulverförmigen Behandlungsmaterialien behandelt, die 20 bis 98% Ferrochrom mit niederem Kohlenstoffgehalt und 2 bis 80% KBF_4 enthielten. Dann wurden alle behandelten Probestücke geschnitten und unter dem Mikroskop beobachtet. Das Ergebnis der Beobachtung, ob nun eine Chromcarbidschicht gebildet wurde oder nicht, ist in Figur 5 im Verhältnis zu den Behandlungsbedingungen aufgezeigt.

In Figur 5 ist auf der Ordinate die Behandlungstemperatur und auf der Abszisse der Gehalt an KBF_4 in dem Behandlungsmaterial aufgetragen und die Punkte zeigen, daß die Chromcarbidschicht von wenigen Mikron oder mehr Stärke bei den durch jeden Punkt aufgezeigten Bedingungen erhalten wurden. Aus der Zeichnung ist zu entnehmen, daß zur Bildung von Schichten mit ausreichender Stärke die Behandlungstemperatur 600°C oder höher als 600°C sein muß.

Die Mikrophotographie von Figur 6 wurde einer Probe entnommen, die bei 700°C 4 Stunden in dem Behandlungsmaterial aus 80% KBF_4 und 20% Ferrochrom mit niederem Kohlenstoffgehalt behandelt wurde. Die Mikrophotographie zeigt die typische Chromcarbidschicht, die nach diesem Beispiel erhalten wurde.

Beispiel 3

In der ähnlichen Weise, wie in Beispiel 1 beschrieben, wurden Proben von Stahl mit niederem Kohlenstoffgehalt (Kohlenstoffgehalt etwa 0,05%) bei einer Temperatur von 900 bis 1100°C 2 bis 15 Stunden in pulverförmigen Behandlungsmaterialien aus 0,5 bis 15% KBF_4 und 85 bis 99,5% Ferrochrom mit niederem Kohlenstoffgehalt behandelt. Alle Probestücke wurden auseinander geschnitten und unter dem Mikroskop beobachtet. Ein paar der Proben wurden mittels Röntgenbeugung, durch Röntgenmikroanalyse und durch ein Vickers-Härteprüfgerät geprüft. Es wurde festgestellt, daß eine

Eisen-Chrom-feste Lösungsschicht innerhalb jeder der angegebenen Proben gebildet wurde. Der Gehalt an Chrom in der Eisen-Chrom-festen Lösungsschicht beträgt bei der Oberfläche 40% der Schicht und nimmt mit dem Abstand von der Oberfläche ab. Weiterhin wurde der Hv-Wert 230 bei der Schicht gemessen. Die nach diesem Beispiel erhaltene typische Eisen-Chrom-feste Lösungsschicht ist in Figur 10 gezeigt. Die Mikrophotographie der Figur 10 wurde von einer Probe hergestellt, die bei 1050°C 8 Stunden in dem Behandlungsmaterial aus 3% KBF_4 und 97% Ferrochrom mit niederem Kohlenstoffgehalt behandelt wurde.

Die Figuren 7 bis 9 sind graphische Darstellungen, die nach diesem Beispiel erhalten wurden und sie zeigen die Wirkungen des Gehalts an KBF_4 in dem Behandlungsmaterial, die Erhitzungstemperatur und die Erhitzungszeit auf die Stärke der gebildeten Eisen-Chrom-festen Lösungsschicht auf der Oberfläche von Stahl mit niederem Kohlenstoffgehalt.

Der Figur 7 ist zu entnehmen, daß die Stärke der gebildeten Schicht von etwa 80 Mikron auf 50 Mikron mit Erhöhung des Gehalts von KBF_4 von 0,5 auf 5% abnimmt, daß dann die Stärke der Schicht bei einem konstanten Wert, nämlich 50 Mikron, bei einem höheren Gehalt an KBF_4 als 5% bleibt. Im Hinblick auf die Erhitzungstemperatur und die Erhitzungszeit erhöht sich die Stärke der Schicht schnell, wenn man entweder die Erhitzungstemperatur oder die Erhitzungszeit erhöht, wie

dies den Figuren 8 bzw. 9 zu entnehmen ist.

Beispiel 4

Probenstücke aus Stahl mit niederem Kohlenstoffgehalt (Kohlenstoffgehalt etwa 0,05%) wurden bei einer Temperatur zwischen 900 und 1150°C 5 Stunden in den pulverförmigen Behandlungsmaterialien aus 0,5 bis 10% KBF_4 und 90 bis 99,5% Ferrochrom mit hohem Kohlenstoffgehalt (67% Chrom, 4,9% Kohlenstoff und der Rest Eisen) mit einer Größe von -0,149mm (alle Größenangaben der verwendeten Materialien sind Siebwerte (lichte Maschenweite)) behandelt. Alle Probestücke wurden geschnitten und wie die Probestücke in den Beispielen 1 bis 3 behandelt. In diesem Beispiel wurden zwei Arten von Schichten, nämlich die Eisen-Chrom-feste Lösungsschicht bzw. die Chromcarbidschicht gebildet. Das pulverförmige Behandlungsmaterial, das 1% oder weniger als 1% Ferrochrom mit hohem Kohlenstoffgehalt enthielt, lieferte die Eisen-Chrom-feste Lösungsschicht und das pulverförmige Behandlungsmaterial, das 2% oder mehr als 2% Ferrochrom mit hohem Kohlenstoffgehalt enthielt, lieferte die Chromcarbidschicht.

Die Wirkungen des Gehalts an KBF_4 in dem Behandlungsmaterial und der Erhitzungstemperatur sind in den Figuren 11 (mit Probestücken, die bei 1000°C 5 Stunden behandelt wurden) und 12 (mit Probestücken, die 5 Stunden in pulverförmigem Material, das 10% KBF_4 enthielt) dargestellt.

Der Figur 11 ist zu entnehmen, daß die Stärke der gebildeten Schicht schnell von etwa 38 Mikron auf etwa 10 Mikron abnimmt, wenn man den Gehalt von KBF_4 von 0,5% auf 2% erhöht und einen konstanten Wert von etwa 5 Mikron bei einem höheren Gehalt von KBF_4 als 2% erreicht. Im Hinblick auf die Erhitzungstemperatur zeigt die Stärke der gebildeten Schicht zumeist einen konstanten Wert, ungefähr 5 μm bei einer Temperatur von 900 bis 1000°C und die Stärke der Schicht erhöht sich allmählich mit dem Erhöhen der Erhitzungstemperatur, wie dies der Figur 12 zu entnehmen ist.

Eine typische, nach diesem Beispiel gebildete Schicht ist in der Mikrophotographie von Figur 13 gezeigt, die eine Probe darstellt, die bei 1050°C 5 Stunden in pulverförmigem Behandlungsmaterial behandelt wurde, das 10% KBF_4 und 90% Ferrochrom mit hohem Kohlenstoffgehalt enthielt.

Die Ergebnisse dieses Beispiels zeigen, daß wenn man Ferrochrom mit hohem Kohlenstoffgehalt als eines der wesentlichen Elemente des Behandlungsmaterials verwendet, der Kohlenstoff des Ferrochroms zusammen mit dem Chrom in den Stahl mit niederem Kohlenstoffgehalt während der Behandlung eingeführt wird und dann die Chromcarbidschicht gebildet werden kann, obwohl der Stahl mit niederem Kohlenstoffgehalt nicht genug Kohlenstoff enthält, um das Carbide zu bilden. Jedoch bewirkt der Gehalt an KBF_4 in dem pulverförmigen Behandlungsmaterial die Bildung des Carbids. Es bildet

sich nämlich bei niederem Gehalt an KBF_4 die Eisen-Chrom-feste Lösungsschicht und bei hohem Gehalt an KBF_4 die Chrom-carbidschicht.

Beispiel 5

In der gleichen Weise, wie in Beispiel 4 beschrieben, wurde eine Probe aus reinem Eisen bei 1150°C 5 Stunden in dem pulverförmigen Behandlungsmaterial behandelt, das 10% KBF_4 und Ferrochrom mit hohem Kohlenstoffgehalt enthielt. Bei dieser Behandlung wurde die in Figur 14 gezeigte Schicht gebildet. Es ist darauf hinzuweisen, daß die Schicht Chrom-carbid ist.

Beispiel 6

Proben aus Stahl mit hohem Kohlenstoffgehalt JIS SK3 (C: 1,00-1,10%, Si: weniger als 0,35%, Mn: weniger als 0,50%, P: weniger als 0,030%, S: weniger als 0,030%) wurden bei 1000°C 5 Stunden in jedem der folgenden pulverförmigen Behandlungsmaterialien (a), (b) und (c) behandelt.

(a) Behandlungsmaterial aus 87% Ferrochrom mit niederem Kohlenstoffgehalt (65% Chrom, 0,06% Kohlenstoff und der Rest Eisen) von -0,149 mm, 3% KBF_4 von -0,074 mm und 10% Al_2O_3 von -0,044 mm;

(b) Behandlungsmaterial aus 57% Ferrochrom mit niederem Kohlenstoffgehalt von -0,149 mm, 3% KBF_4 von -0,074 mm und

40% SiO_2 von -0,044 mm;

(c) Behandlungsmaterial aus 87% Ferrochrom mit niederem Kohlenstoffgehalt von -0,149 mm, 3% KBF_4 von -0,074 mm und 10% BN von -0,044 mm.

Eine Probe aus Stahl mit niederem Kohlenstoffgehalt wurde bei 1050°C 8 Stunden in dem folgenden Behandlungsmaterial (d) behandelt.

(d) Behandlungsmaterial aus 87% Ferrochrom mit niederem Kohlenstoffgehalt von 0,149 mm, 3% KBF_4 von -0,074 mm und 10% Cr_2O_3 von -0,044 mm.

Die Probestücke, die mit jedem der Behandlungsmaterialien (a), (b) und (c) behandelt wurden, wiesen Chromcarbid-schichten von $10\text{ }\mu\text{m}$ bzw. $10\text{ }\mu\text{m}$ und $16\text{ }\mu\text{m}$ auf und die Probe, die mit dem Behandlungsmaterial (a) behandelt wurde, bildete eine Eisen-Chrom-feste Lösungsschicht. Und alle Behandlungsmaterialien (a) bis (d) wurden nicht während ihrer Behandlungen verfestigt.

Den Ergebnissen dieses Beispiels ist zu entnehmen, daß die Zugabe einer inaktiven pulverförmigen Substanz mit hohem Schmelzpunkt, wie Al_2O_3 , SiO_2 , BN und Cr_2O_3 in die pulverförmigen Behandlungsmaterialien in wirksamer Weise die Verfestigung der Behandlungsmaterialien vermeiden kann, ohne die Bildung der Schichten nachteilig zu beeinflussen.

Beispiel 7

Probestücke aus JIS SK3 wurden bei 1000°C 5 Stunden in jedem der nachfolgenden Behandlungsmaterialien behandelt.

- (a) Behandlungsmaterial aus 97% Chrommetall -0,149 mm und 3% KBF_4 -0,074 mm;
- (b) Behandlungsmaterial aus 97% Chrommetall -0,149 mm und 3% NaBF_4 -0,149 mm;
- (c) Behandlungsmaterial aus 90% Chrommetall -0,149 mm und 10% NaBF_4 -0,149 mm;
- (d) Behandlungsmaterial aus 90% Chrommetall -0,149 mm und 10% NH_4BF_4 -0,074 mm;
- (e) Behandlungsmaterial aus 77% Chrommetall -0,149 mm, 3% NaBF_4 -0,149 mm und 20% Al_2O_3 -0,044 mm.

Durch die oben beschriebenen Behandlungen wurde eine Chromcarbidschicht von etwa 15 μm Stärke auf jedem der Probestücke gebildet.

Beispiel 8

Probestücke wurden aus Stahllegierung (JIS SKD11: 1,5% C, 12% Cr, 1,0% Mo, 0,4% V und der Rest Eisen) hergestellt, wobei diese unter den folgenden Bedingungen behandelt wurden:

- (a) das Behandlungsmaterial enthielt 90% Ferrochrom mit niederem Kohlenstoffgehalt, Größe -0,149 mm und 10% KBF_4 ,

Größe -0,074 mm, Behandlungstemperatur 1050°C und -zeit 8 Stunden;

(b) Behandlungsmaterial aus 57% Ferrochrom mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt von -0,149 mm, 3% KBF_4 von -0,074 mm und 40% SiO_2 von -0,056 mm, Behandlungstemperatur 1000°C und -zeit 8 Stunden.

Die nach den Behandlungsbedingungen von (a) gebildete Probe wies eine Chromcarbidschicht von etwa 13 μm Stärke auf und die nach den Behandlungsbedingungen (b) bildete eine Chromcarbidschicht von etwa 15 μm Stärke.

P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Verfahren zur Inchromierung eines Gegenstandes aus Eisen oder eisenhaltigen Legierungen in pulverförmigem Behandlungsmaterial d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man den Gegenstand in das pulverförmige Behandlungsmaterial packt, das im wesentlichen 0,5 bis 80 Gew.% Alkalitetrafluorborat und 20 bis 99,5 Gew.% metallisches Chrom und/oder Ferrochrom enthält, den Gegenstand aus eisenhaltigem Metall in dem pulverförmigen Behandlungsmaterial erhitzt und danach dem pulverförmigen Behandlungsmaterial entnimmt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1 d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t , daß man als Alkalitetrafluorborat Kaliumtetrafluorborat, Natriumtetrafluorborat und/oder Ammoniumtetrafluorborat verwendet.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t , daß man einen Gegenstand verwendet, der aus Eisen, Stahl und Stahllegierungen hergestellt ist.

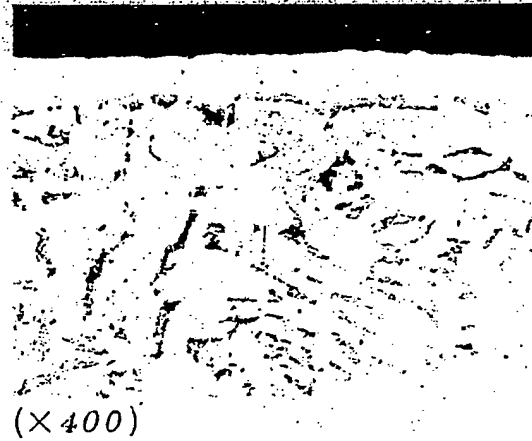
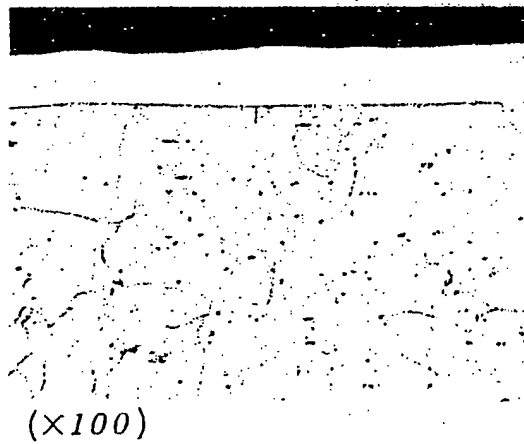
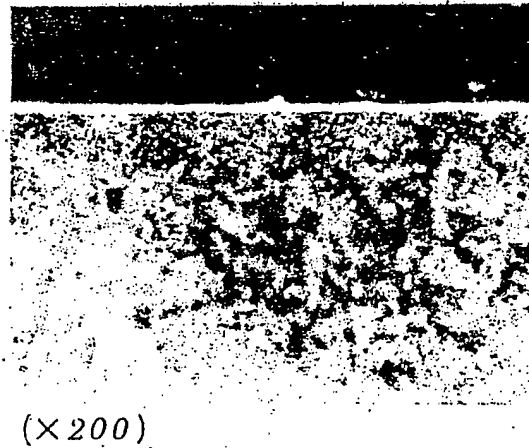
4. Verfahren gemäß Anspruch 1 d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t , daß man Ferrochrom verwendet, das Kohlenstoff enthält.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1 d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t , daß man den Gegenstand bei einer
Temperatur zwischen 550 und 1200°C 1 bis 30 Stunden er-
hitzt.
6. Verfahren gemäß Anspruch 1 d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t , daß man ein pulverförmiges Be-
handlungsmaterial mit einer Siebweite (lichten Maschen-
weite) von 0,42 mm oder feiner verwendet.
7. Verfahren gemäß Anspruch 1 d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t , daß man dem pulverförmigen Be-
handlungsmaterial ein inaktives pulverförmiges Material
mit hohem Schmelzpunkt zugibt.
8. Verfahren gemäß Anspruch 7 d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t , daß man als inaktives pulver-
förmiges Material Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Bornitrid,
Chromoxid und deren Gemische verwendet.
9. Verfahren gemäß Anspruch 1 d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t , daß man einen Gegenstand verwen-
det, der aus Stahl hergestellt ist, der wenigstens 0,1 Gew.-%
Kohlenstoff enthält.
10. Verfahren gemäß Anspruch 1 d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t , daß man Ferrochrom verwendet,

das mehr als 1 Gew.% Kohlenstoff enthält.

11. Verfahren gemäß Anspruch 1. d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t , daß man einen Gegenstand verwen-
det, der aus reinem Eisen oder Stahl mit geringem Kohlen-
stoffgehalt, d.h. Stahl, der bis zu 0,1 Gew.% Kohlenstoff
enthält, verwendet und daß man ein pulverförmiges Behand-
lungsmaterial verwendet, das im wesentlichen 0,5 bis 80
Gew.% Alkalitetrafluorborat und 20 bis 99,5 Gew.% metalli-
sches Chrom, Ferrochrom mit bis zu 1% Kohlenstoff und deren
Gemische enthält.

29

FIG. 1*FIG. 6**FIG. 10**FIG. 14**FIG. 13*

309821/0817

FIG. 2

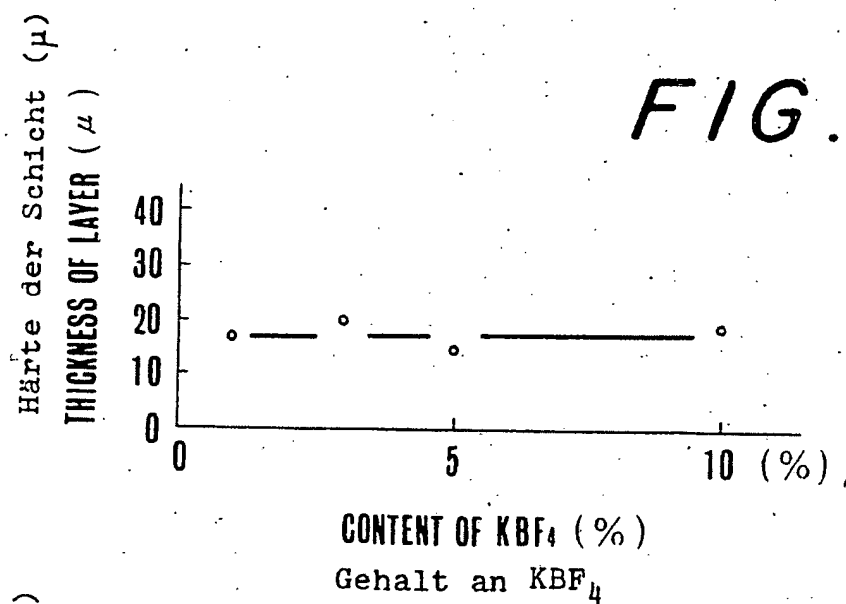


FIG. 3

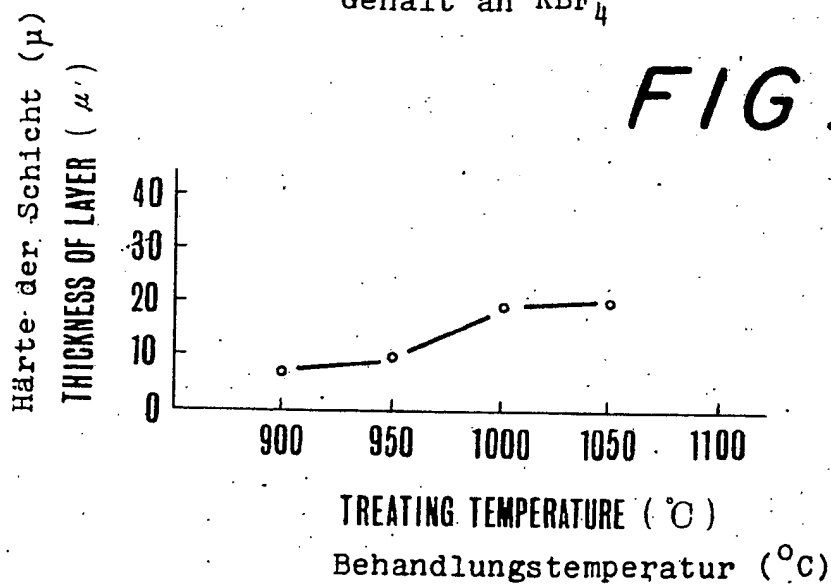


FIG. 4

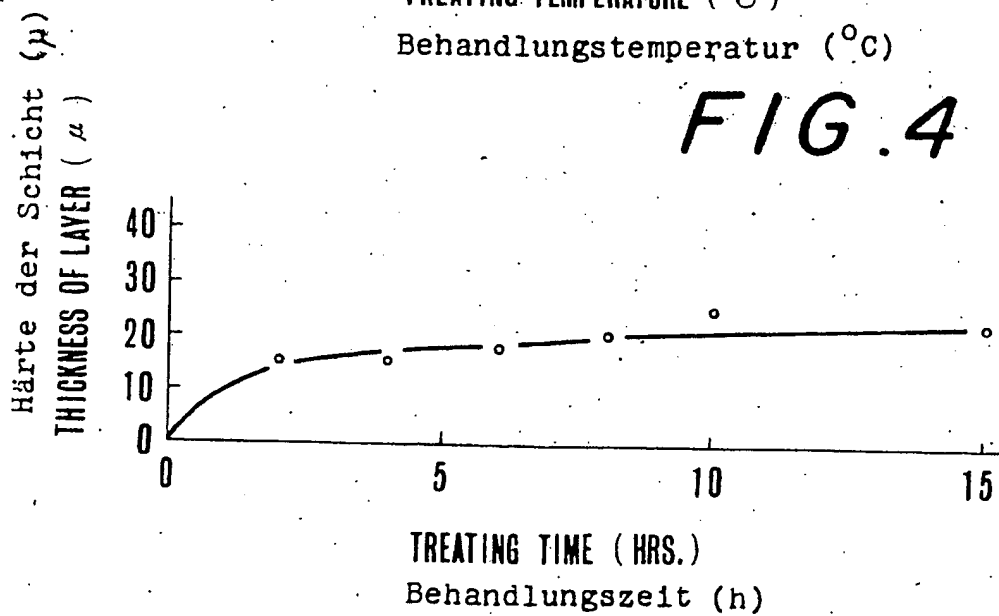


FIG. 5

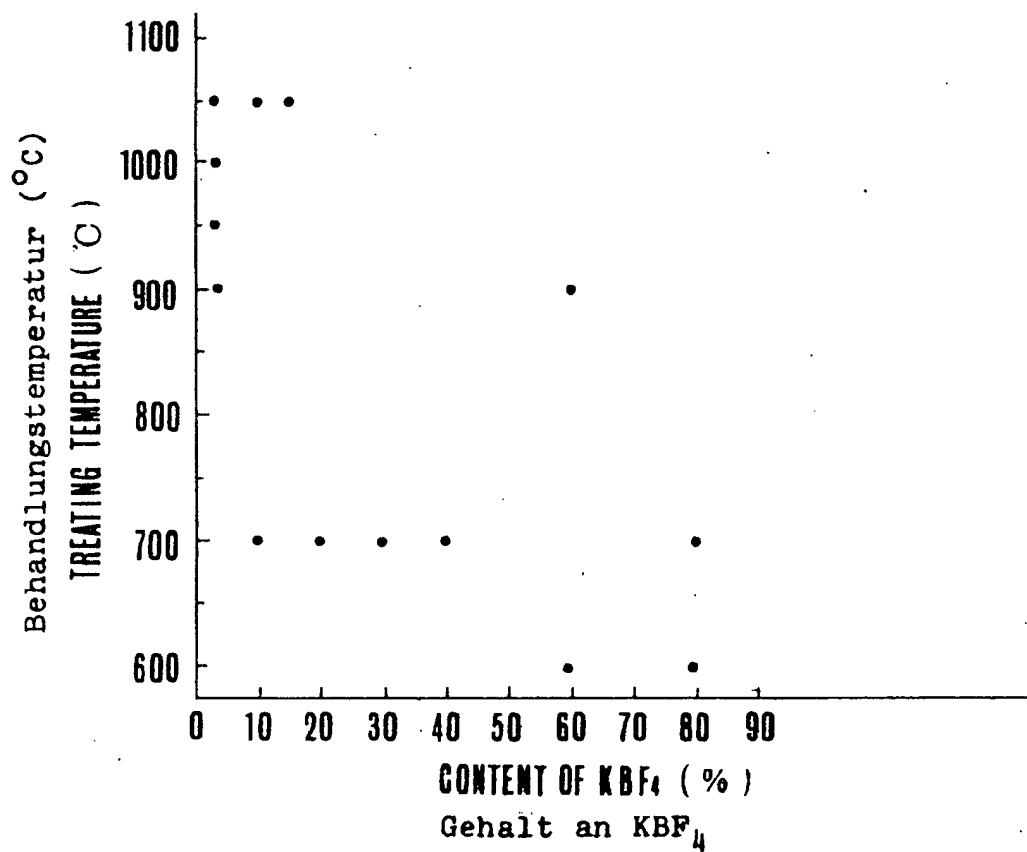


FIG. 7

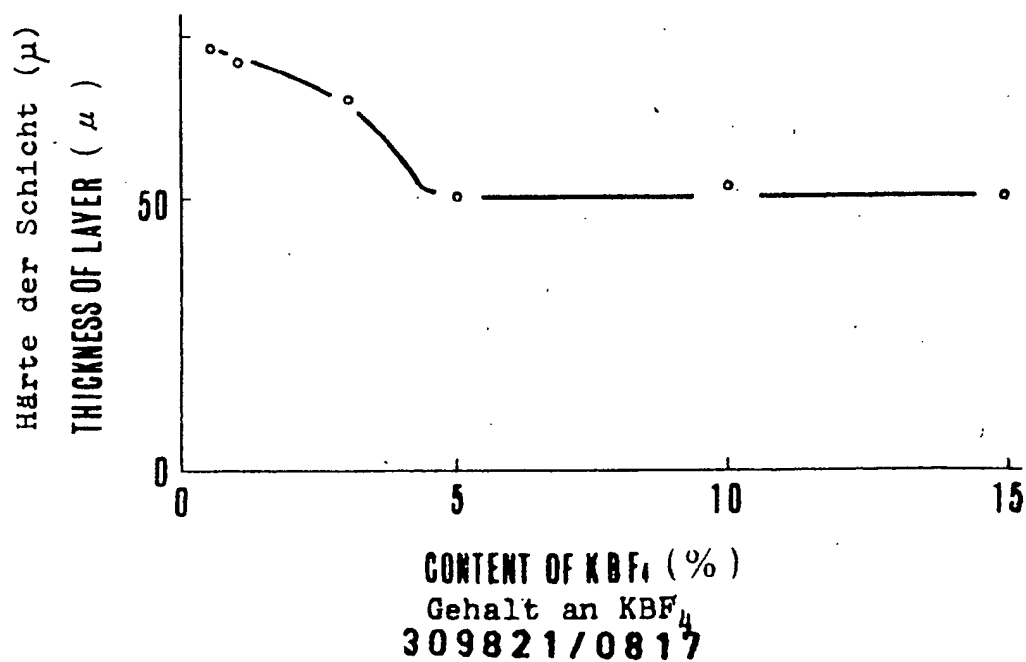


FIG. 8

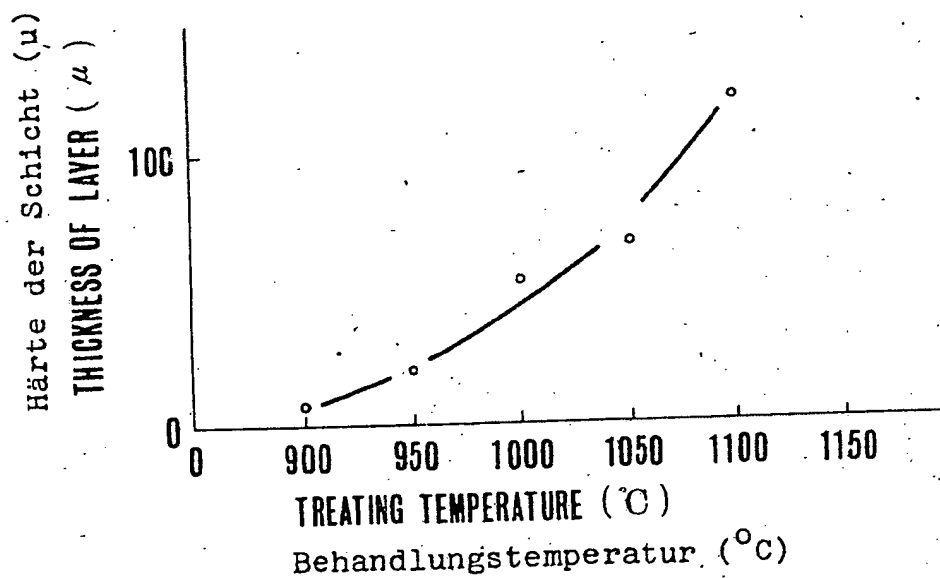
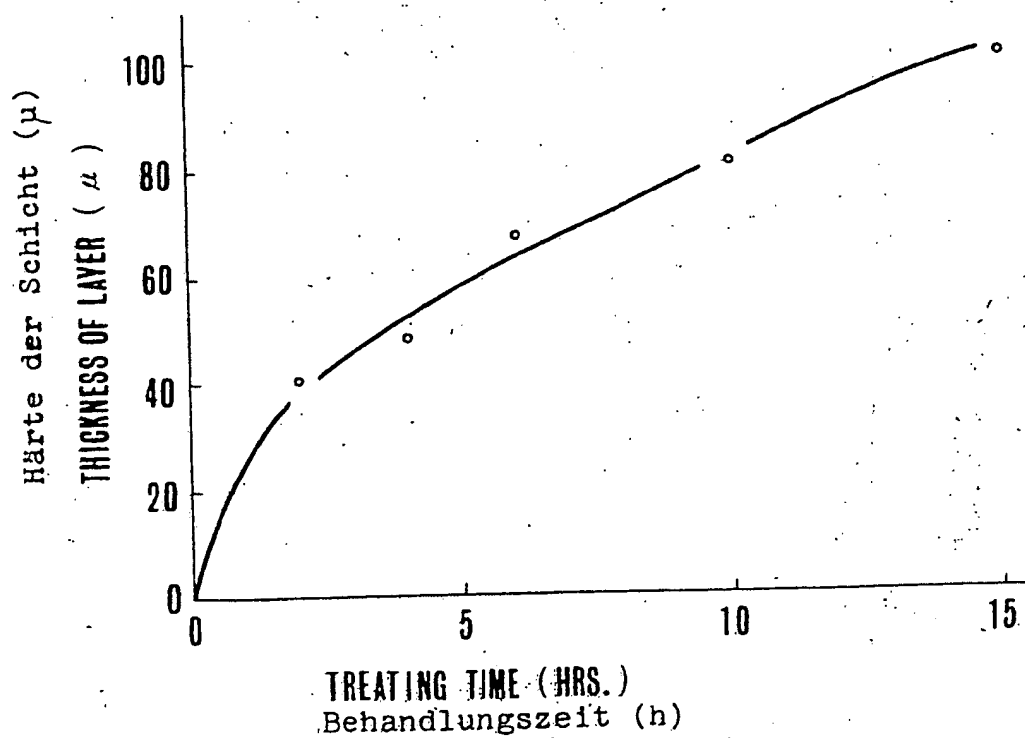


FIG. 9



309821/0817

FIG. 11

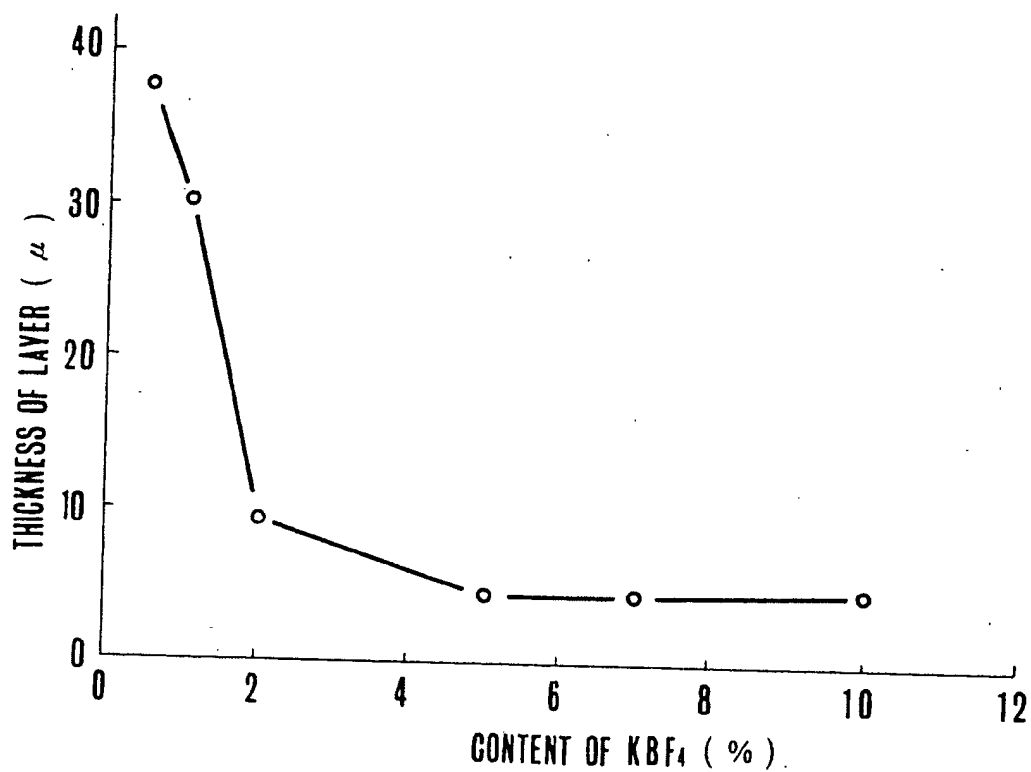
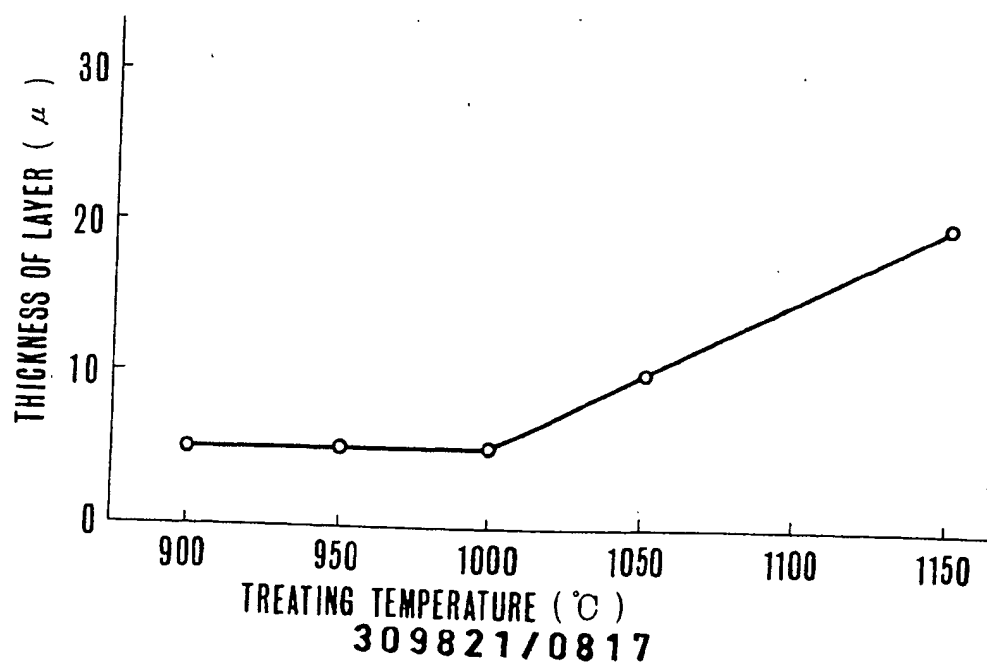


FIG. 12



309821/0817